

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-136500

(P2003-136500A)

(43) 公開日 平成15年 5月14日 (2003.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 8 1 C 3/00		B 8 1 C 3/00	3 H 0 7 7
B 8 1 B 1/00		B 8 1 B 1/00	
F 0 4 B 43/02		F 0 4 B 43/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-337789(P2001-337789)

(22) 出願日 平成13年11月 2日 (2001.11.2)

(71) 出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72) 発明者 穴澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-5

(72) 発明者 寺前 敦司

千葉県八街市雁丸11-67

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 3H077 CC02 CC09 EE34

(54) 【発明の名称】 樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、柔軟で破損しやすかつ極微小な樹脂ダイヤフラムが形成されたマイクロ流体デバイスの製造方法、特にダイヤフラム式バルブやダイヤフラム式ポンプが形成された該デバイスの製造方法を提供する。

【解決手段】 (i)支持体上に第一部材形成材料を固化した塗膜状の第一部材を形成する工程、(ii)支持体上の第一部材と第二部材とを接着剤を介して積層し接着する工程、及び、(iii)支持体を第一部材から除去し、第一部材を第二部材に転写する工程を含む、樹脂ダイヤフラムを有する第一部材と、部材表面に達しかつ流体の流路を成す欠損部を有する第二部材とが、該欠損部形成面を接着面として該欠損部と樹脂ダイヤフラムが重なるよう接着剤で積層、接着されて、該欠損部が第一部材との間で流路を形成する樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の工程を含む、樹脂ダイヤフラムを有する第一部材と、部材表面に達しかつ流体の流路を成す欠損部を有する第二部材とが、該欠損部形成面を接着面として該欠損部と樹脂ダイヤフラムが重なるよう接着剤を介して積層され接着されて、該欠損部が第一部材との間で流路を形成することを特徴とする樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法。

(i) 支持体上に第一部材形成材料を固化した塗膜状の第一部材を形成する工程、(ii) 支持体上に形成された第一部材を、第二部材の該欠損部形成面を接着面として該欠損部と樹脂ダイヤフラムが重なるよう接着剤を介して積層し接着する工程、及び、(iii) 支持体を第一部材から除去することにより、第一部材を第二部材に転写する工程。

【請求項 2】 第一部材形成材料がエネルギー線重合性化合物(a)を含有するエネルギー線硬化性組成物(x)であり、塗膜状の第一部材の固化が活性エネルギー線の照射によるものである請求項 1 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 3】 エネルギー線重合性化合物(a)が、一分子中に 2 つ以上の活性エネルギー線重合性官能基を有する化合物である請求項 2 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 4】 エネルギー線硬化性組成物(x)が、エネルギー線重合性化合物(a)と共重合しうる両親媒性の重合性化合物(b)を含有するものである請求項 2 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 5】 第一部材の引張弾性率と厚みの積が、 $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ MPa・m の範囲にある請求項 1 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 6】 工程(i)～(vi)を行った後に、部材表面に達しかつ流体の流路を成す欠損部を有する第三部材を、第一部材に、該欠損部を樹脂ダイヤフラムに相対する位置に合わせて積層し接着して、樹脂ダイヤフラムの第三部材側に流路が形成された構造を形成する請求項 1 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 7】 樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスが、前記樹脂ダイヤフラムを変形させて該樹脂ダイヤフラムがその一面を構成している流路の断面積を変化させて流体の流量調節を行うダイヤフラム式バルブ機構を有するものである請求項 1 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 8】 1 つ以上の逆止弁を有し、樹脂ダイヤフラムを繰り返し変形させて該樹脂ダイヤフラムがその一面を構成している流路の容積を繰り返し変化させ、該逆止弁によって該流路から一方向に流体を移送するダイヤフラム式ポンプ機構を有する請求項 1 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【請求項 9】 樹脂ダイヤフラムの面する流路が逆止弁

の可動空間を兼ねる請求項 8 に記載のマイクロ流体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、マイクロ流体デバイス、即ち内部に微細な流路を有するデバイスの製造方法に関し、樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法に関し、薄く柔軟な樹脂ダイヤフラムを他の部材に積層し接着することによりマイクロ流体デバイスを製造する方法に関し、バルブやポンプ用の樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法に関し、例えば、化学、生化学の分野で用いられる反応用のマイクロ流体デバイス（マイクロ・リアクター）、DNA 分析、免疫分析などの用途に使用される、部材中に流路、反応槽、電気泳動カラム、膜分離機構及びセンサーなどの構造が形成された分析用マイクロ流体デバイス、マイクロアレイ製造用ノズルなどの流体吐出用マイクロ流体デバイス、の製造方法に関する。

【0002】 更に詳しくは、本発明は樹脂ダイヤフラムと成す層を一時的な支持体上に形成し、それを他の部材と接着剤を介して積層させ接着させた後に一時的な支持体を除去して、樹脂ダイヤフラムと成す層を他の部材に転写することを特徴とするマイクロ流体デバイスの製造方法に関し、樹脂ダイヤフラムと成す層をエネルギー線硬化性樹脂形成するマイクロ流体デバイスの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】 「サイエンス (SCIENCE)」誌 (第 288 巻、113 頁、2000 年) には、注型法にて表面に溝を有するシリコンゴム製の部材を形成し、2 つの該部材でシリコンゴムシートを挟んで接着することによって、立体交差する毛細管状の流路を形成する方法が記載されている。

【0004】 しかしながら、自立出来ないほどに薄く柔軟な層を積層して、多層構造のマイクロ流体デバイスを工業的に製造することは相当に困難であった。更に、シリコンゴムは生化学物質の吸着が多いため用途が限定されることや、シリコンゴムを硬化させるのに長時間を要し、生産性が著しく低いという欠点もあった。

【0005】 一方、活性エネルギー線線硬化性樹脂で形成されたマイクロ流体デバイスは、エネルギー線硬化性樹脂を半硬化させた状態で他の部材と接触させ、その状態で活性エネルギー線を再照射して完全に硬化させる方法によって、接着剤を使用することなく接着可能であり、極めて高い生産性で製造可能である。しかし、この方法によっても、自立出来ないほどに薄く柔軟なフィルムを、微小な欠損部の位置を合わせて積層することは、工業的には相当に困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようと

する課題は、破損しやすい、非常に薄くかつ柔軟な樹脂ダイヤフラムとなる層を工業的に安定した方法で他の部材に積層し接着して、樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスを製造する方法を提供し、樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスを高い生産性で製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、一時的な支持体上に樹脂ダイヤフラムとなる形成材料を賦形し固化させて第一部材を形成し、該第一部材を他の部材に接着剤を介して積層し接着した後、支持体を除去して該第一部材を他の部材上に転写し、前記他の部材に設けられた一部を部材表面に流路となる欠損部に面するよう積層し接着して樹脂ダイヤフラムとなすことによって、樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスを容易に製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記の工程を含む、樹脂ダイヤフラムを有する第一部材と、部材表面に達しかつ流体の流路を成す欠損部を有する第二部材とが、該欠損部形成面を接着面として該欠損部と樹脂ダイヤフラムが重なるよう接着剤を介して積層され接着されて、該欠損部が第一部材との間で流路を形成することを特徴とする樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法、

【0009】(i)支持体上に第一部材形成材料を固化した塗膜状の第一部材を形成する工程、(ii)支持体上に形成された第一部材を、第二部材の該欠損部形成面を接着面として該欠損部と樹脂ダイヤフラムが重なるよう接着剤を介して積層し接着する工程、及び、(iii)支持体を第一部材から除去することにより、第一部材を第二部材に転写する工程を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法は、その一部が樹脂ダイヤフラムとなる樹脂層（以下、この樹脂層を「第一部材」と称する）と、部材表面に達しかつ流体の流路を成す欠損部を有する部材（以下、「第二部材」と称する）が、該欠損部形成面を接着面として樹脂ダイヤフラムと該欠損部が重なるよう接着剤を介して積層され接着されて、該欠損部が第一部材との間で流路が形成され、第一部材の流路の一面を構成している部分がダイヤフラムを構成しているマイクロ流体デバイスの製造方法に関する。

【0011】本発明の方法で製造されるマイクロ流体デバイスは、内部に断面積が $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \sim 2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ の毛細管状の流路が形成されている。流路断面の幅、高さは、両者とも好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である。流路断面がこれらの寸法より小さい場合には

製造が困難となる。本発明で製造されるマイクロ流体デバイスは、この範囲の断面積の流路を有することで、反応・分析時間の短縮、少量の試料で合成・分析が可能、少廃棄物、温調精度の向上、などのマイクロ流体デバイスとしての特長が発揮される。

【0012】流路断面の幅／高さ比は、用途、目的に応じて任意に設定できるが、一般には、0.5～10が好ましく、0.7～5が更に好ましい。流路の断面形状は、矩形（角が丸められた矩形を含む。以下同じ）、台形、円、半円形、スリット状など任意である。流路の幅は一定である必要はない。流路は本発明のマイクロ流体デバイスの外部に連絡していても良いし、外部に連絡しておらず、本デバイス内の他の構造、例えば、貯液槽、廃液吸収部、圧力タンク、減圧タンクなどに連絡していても良い。

【0013】マイクロ流体デバイス外から見た流路の形状、例えば形成されたマイクロ流体デバイスの第一部材側の表面に直角な方向から見た形状は、用途目的に応じて直線、分岐、櫛型、曲線、渦巻き、ジグザグ、その他任意の形状であってよい。流路は、流体が流れる毛細管状の空間を言い、単なる流体移送用の流路の他、反応場、混合場、抽出場、分離場、流量測定部、検出部などとして使用されるものであっても良い。流路に接続して流路以外の構造、例えば、貯液槽、反応槽、膜分離機構、廃液吸収部、デバイス外への接続口などが形成されていても良い。

【0014】流路は、第二部材の欠損部として第二部材中に形成されていても良いし、第二部材の欠損部と第一部材でもって形成されていても良い。本発明に於ける樹脂ダイヤフラムの面積は任意であるが、好ましくは $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \sim 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ であり、さらに好ましくは $2.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ である。これらの範囲未満であると流体移送の駆動力が低下し、これらの範囲を越えるとデバイスが大きくなり、マイクロデバイスとしてのメリットが減少するか、あるいは相対的に大容量のポンプを使用することになって流量調節能が低下し、共に好ましくない。

【0015】本発明のマイクロ流体デバイスにおいて樹脂ダイヤフラムが第一部材の面積に占める割合（比率）は特に限定されるものではないが、通常寸法のポンプのダイヤフラムに比べると極めて小さく、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$ である。この 1×10^{-6} 以上であればマイクロ流体デバイスとしてのメリットがより増加し、 3×10^{-2} 以内であれば微小なダイヤフラムの製造がより容易となる。

【0016】本発明の製造方法で用いられる一時的な支持体は、第一部材形成材料をその上に固化した塗膜状に成形することが可能であり、且つ、賦形した第一部材形成材料を固化させた後に何らかの方法で除去できるもの

である。なお、本発明においては「塗膜」に「注型物」を含めるものとする。

【0017】一時的な支持体の形状は特に限定する必要はなく、任意の形状を採りうる。例えば、シート状（フィルム状、リボン状、ベルト状を含む）、板状、ロール状（大きなロールを一時的な支持体とし、塗工、硬化、積層、及び剥離等の工程を、ロールが1周する間に行うもの）、その他複雑な形状の成型物や鋳型等であり得るが、第一部材形成材料をその上に塗工し易く、また、活性エネルギー線を照射し易いと言う観点から、接着すべき面が平面状または2次曲面状の形状であること、特に可撓性のあるシート状であることが好ましい。また、生産性の面から、ロール状であることも好ましい。

【0018】一時的な支持体の素材は、上記の条件が満たされれば特に制約はなく、例えば、重合体（ポリマー）；ガラス；石英の如き結晶；セラミック；シリコンの如き半導体；金属などが挙げられるが、これらの中でも、重合体及び金属が特に好ましい。

【0019】一時的な支持体を使用する重合体は、単独重合体であっても、共重合体であっても良く、また、熱可塑性重合体であっても、熱硬化性重合体であっても良い。生産性の面から、一時的な支持体を使用する重合体は、熱可塑性重合体又はエネルギー線硬化性重合体であることが好ましい。

【0020】一時的な支持体の除去が剥離によるものである場合には、多くの種類の第一部材形成材料に対して溶解しにくく、その硬化物からの剥離が容易であるものとして、ポリオレフィン系重合体、塩素含有重合体、フッ素含有重合体、ポリチオエーテル系重合体、ポリエーテルケトン系重合体、ポリエステル系重合体が好ましく用いられる。

【0021】一時的な支持体は、ポリマーブレンドやポリマーアロイで構成されていても良いし、積層体その他の複合体であっても良い。更に、一時的な支持体は、改質剤、着色剤、充填材、強化材などの添加物を含有しても良い。

【0022】一時的な支持体はまた、重合体の場合もそれ以外の素材の場合も、表面処理されていて良い。表面処理は、第一部材形成材料による溶解防止を目的としたもの、第一部材形成材料の硬化物からの剥離の容易化を目的としたもの、第一部材形成材料の濡れ性向上を目的としたもの、第一部材形成材料の浸入を防止ものなどであり得る。

【0023】一時的な支持体の表面処理方法は任意であり、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、酸又はアルカリ処理、スルホン化処理、フッ素化処理、シランカップリング剤等によるプライマー処理、表面グラフト重合、界面活性剤や離型剤等の塗布、ラビングやサンドブラストなどの物理的処理等が挙げられる。

【0024】一時的な支持体は、第一部材形成材料の塗

工厚みが薄い場合には、第一部材形成材料により濡れるものであるか、又は、はじく力が弱いものであることが好ましい。即ち、使用する第一部材形成材料との接触角が90度以下であることが好ましく、45度以下であることが更に好ましく、25度以下であることが更に好ましく、0度であることが最も好ましい。

【0025】一時的な支持体が表面エネルギーの低い素材、例えば、ポリオレフィン、フッ素系重合体、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン等の場合には、一時的な支持体の接着面の表面処理により、使用する第一部材形成材料との接触角を小さくすることが好ましい。

【0026】しかしながら、表面処理によって、硬化させた第一部材形成材料が剥離不可能なほど強固に接着することのないよう処理の程度を調節する必要がある。濡れ性を向上させるための表面処理方法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、酸又はアルカリ処理、スルホン化処理、プライマー処理、界面活性剤の塗布、が好ましい。

【0027】一方、一時的な支持体が、接着性が良く、第一部材の剥離が困難な素材で形成されている場合には、フッ素処理、フッ素系やシリコン系の剥離剤の塗布、表面グラフト法による親水基や疎水基の導入、などの表面処理が好ましい。また、一時的な支持体が、紙、不織布、編織布などの多孔質体である場合には、第一部材形成材料の浸入を防止するためにフッ素系化合物処理やコーティングによる表面非多孔質化を行うことが好ましい。また濡れ性の制御は、表面処理の他に、一時的な支持体にブレンドする改質剤の選択によっても行うことができる。

【0028】一時的な支持体に含有させることができる改質剤としては、例えば、シリコンオイルやフッ素置換炭化水素などの疎水化剤（撥水剤）；水溶性重合体、界面活性剤、シリカゲルなどの無機粉末、などの親水化剤；ジオクチルフタレートなどの可塑剤、が挙げられる。一時的な支持体に含有させることができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光性の染料や顔料、紫外線吸収剤が挙げられる。一時的な支持体に含有させることができる強化材としては、例えば、クレイなどの無機粉末、有機や無機の繊維や織物が挙げられる。

【0029】第一部材形成材料は、固化したその塗膜が、その一部に樹脂ダイヤフラムを含む第一部材を形成する材料である。第一部材形成材料は、例えば、固化が活性エネルギー線の照射による硬化である場合には、エネルギー線重合性化合物(a)を含有するエネルギー線硬化性組成物(x)であり得るし、固化が熱硬化によるものである場合には、熱重合性の化合物を含有する熱重合性の組成物であり得るし、固化が乾燥によるものである場合には、溶剤溶解性の重合体の溶液であり得るし、固化が、溶融物の冷却である場合には、熱可塑性樹脂であり

得る。これらの中で、高い成形性とエネルギー線重合性化合物(a)を含有するエネルギー線硬化性組成物(x)であり生産性故に、エネルギー線硬化性組成物(x)であることが好ましい。第一部材形成材料は、後述のように、樹脂ダイヤフラムと成った時に特定の引張弾性率を有する物であることが好ましい。第一部材に使用できる重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン/マレイン酸共重合体、ポリスチレン/アクリロニトリル共重合体の如きスチレン系重合体；ポリスルホン、ポリエーテルスルホンの如きポリスルホン系重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルの如き(メタ)アクリル系重合体；ポリマレイミド系重合体；ビスフェノールA系ポリカーボネート、ビスフェノールF系ポリカーボネート、ビスフェノールZ系ポリカーボネートなどのポリカーボネート系重合体；

【0030】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1の如きポリオレフィン系重合体；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き塩素含有重合体；酢酸セルロース、メチルセルロースの如きセルロース系重合体；ポリウレタン系重合体；ポリアミド系重合体；ポリイミド系重合体；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイドの如きポリエーテル系又はポリチオエーテル系重合体；ポリエーテルエーテルケトンの如きポリエーテルケトン系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレートの如きポリエステル系重合体；エポキシ樹脂；ウレア樹脂；フェノール樹脂；ポリ四フッ化エチレン、PFA(四フッ化エチレンとパーフロロアルコキシエチレンの共重合体)などのフッ素系重合体、ポリジメチルシロキサン等のシリコン系重合体；本発明で使用するエネルギー線硬化性組成物(x)の硬化物、等が挙げられる。

【0031】これらの中でも、接着性が良好な点などから、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエステル系重合体が好ましい。また第一部材は、エネルギー線硬化性樹脂の硬化物であることも好ましい。第二部材は、ポリマーブレンドやポリマーアロイで構成されていても良いし、積層体その他の複合体であっても良い。更に、第一部材は、改質剤、着色剤、充填材、強化材などの添加物を含有しても良い。

【0032】第一部材に含有させることができる改質剤としては、例えば、シリコンオイルやフッ素置換炭化水素などの疎水化剤(撥水剤)；水溶性重合体、界面活性剤、シリカゲルなどの無機粉末、などの親水化剤が挙げられる。第一部材に含有させることができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光性の染料や顔料、紫外線吸収剤が挙げられる。第二部材に含有させることができる強化材としては、例えば、クレイなどの無機粉末、有機や無機の繊維が挙げられる。

【0033】第一部材が接着性の低い素材、例えば、ポリオレフィン、フッ素系重合体、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン等の場合には、第一部材の接着面の表面処理やプライマーの使用により、接着性を賦与或いは向上させることが好ましい。また、第一部材の表面にエネルギー線硬化性組成物を塗布し、活性エネルギー線照射により半硬化させた層を形成し、これを第一部材とすることも第二部材との接着性向上の為に好ましく、接着性の観点からは、第一部材がエネルギー線硬化性組成物を素材とする場合には、同種のエネルギー線硬化性組成物を用いることが更に好ましい。第一部材は、必要に応じて、第二部材と接着する前に表面処理を行うことが出来る。表面処理としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、常圧プラズマ処理などの物理処理、プライマー処理、酸処理、アルカリ処理、有機溶剤処理、スルホン化処理、アシル化処理などの化学処理であり得る。

【0034】第一部材形成材料がエネルギー線硬化性組成物(x)である場合には、第一部材形成材料の成分として使用することの出来るエネルギー線重合性化合物(a)(以下、単に「化合物(a)」と略称する場合もある)は、活性エネルギー線によって重合し硬化するものであれば、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等の任意のものであってよい。化合物(a)は、重合開始剤の非存在下で重合するものに限らず、重合開始剤の存在下でのみ活性エネルギー線により重合するものも使用することができる。

【0035】化合物(a)は、付加重合性の化合物であることが、重合速度が高いため好ましく、活性エネルギー線重合性官能基として重合性の炭素-炭素二重結合を有するものが好ましく、中でも、反応性の高い(メタ)アクリル系化合物やビニルエーテル類、また光重合開始剤の不存在下でも硬化するマレイミド系化合物が好ましい。

【0036】更に、化合物(a)は、硬化後の強度が高い点で、重合して架橋重合体を形成する化合物であることが好ましい。そのために、1分子中に2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物(以下「1分子中に2つ以上の重合性の炭素-炭素二重結合を有する」ことを「多官能」と称することがある)であることが更に好ましい。

【0037】化合物(a)として、好ましく使用できる多官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン、ヒドロキシジビバリン酸ネオペンチルグリコール

10

20

30

40

50

ジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、

【0038】ビス(アクロキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレートの如き3官能モノマー；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートの如き4官能モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートの如き6官能モノマー等が挙げられる。

【0039】また、化合物(a)として、重合性オリゴマー(プレポリマーを含む。以下同じ)を用いることもでき、例えば、重量平均分子量が500~50000のものが挙げられる。そのような重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の(メタ)アクリル酸エステル、分子末端に(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0040】マレイミド系の化合物(a)としては、例えば、4,4'-メチレンビス(N-フェニルマレイミド)、2,3-ビス(2,4,5-トリメチル-3-チエニル)マレイミド、1,2-ビスマレイミドエタン、1,6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N,N'-m-フェニレンジマレイミド、m-トリレンジマレイミド、N,N'-1,4-フェニレンジマレイミド、N,N'-ジフェニルメタンジマレイミド、N,N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、N,N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、

【0041】1,4-ビス(マレイミドエチル)-1,4-ジアゾニアビシクロ-[2,2,2]オクタンジクロリド等の2官能マレイミド；N-(9-アクリジニル)マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性官能基とを有するマレイミド等が挙げられる。マレイミド系のモノマーは、ビニルモノマー、ビニルエーテル類、アクリル系モノマー等の重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物と共重合させることもできる。

【0042】これらの化合物(a)は、単独で用いることも、2種類以上を混合して用いることもできる。また、エネルギー線重合性化合物(a)は、粘度の調節、接着性や半硬化状態での粘着性を増すなどの目的で、多官能モノマーと単官能モノマーの混合物とすることもできる。

【0043】単官能(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、アルキル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジアルキル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、

アルキルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、

【0044】ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレノキサイド変性フタル酸アクリレート、w-カルゴキシアプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシプロピルハイドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロジェンフタレート、フッ素置換アルキル(メタ)アクリレート、

【0045】塩素置換アルキル(メタ)アクリレート、スルホン酸ソーダエトキシ(メタ)アクリレート、スルホン酸-2-メチルプロパン-2-アクリルアミド、燐酸エステル基含有(メタ)アクリレート、スルホン酸エステル基含有(メタ)アクリレート、シラノ基含有(メタ)アクリレート、(ジ)アルキル)アミノ基含有(メタ)アクリレート、4級(ジ)アルキル)アンモニウム基含有(メタ)アクリレート、(N-アルキル)アクリルアミド、(N,N-ジアルキル)アクリルアミド、アクロロイルモリホリン等が挙げられる。

【0046】単官能マレイミド系モノマーとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミドの如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、

【0047】2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲンを有するマレイミド；ヒドロキシフェニルマレイミドの如き水酸基を有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；

【0048】N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ピレニル)マレイミドの如き多環芳香族マレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル)マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル)マレイミドの如き複素環を有するマ

レイミド等が挙げられる。

【0049】エネルギー線硬化性組成物(x)に後述の両親媒性の化合物(b)を添加する場合には、化合物(a)は疎水性の化合物(a)を使用することが好ましい。疎水性の化合物(a)とは、その単独重合体が、60度以上の水との接触角を示すものを言う。疎水性の化合物(a)としては、化合物(a)として上に例示した化合物の中から選択使用できるが、例示した化合物の殆どは疎水性の化合物(a)である。

【0050】第一部材形成材料として使用できるエネルギー線硬化性組成物(x)（以下、単に「組成物(x)」と称する場合がある）は、活性エネルギー線の照射により硬化樹脂となるものであり、必須成分として化合物(a)を含有する。組成物(x)は化合物(a)単独を含むものであってもよく、複数種の化合物(a)の混合物でもよい。組成物(x)には、必要に応じて他の成分を添加することが出来る。組成物(x)に添加しうる他の成分としては、化合物(a)と共重合性の化合物、活性エネルギー線重合開始剤、重合遅延剤、重合禁止剤、増粘剤、改質剤、着色剤、溶剤を挙げることができる。

【0051】組成物(x)に添加しうる、化合物(a)と共重合性の化合物は、両親媒性化合物、親水性化合物、疎水性化合物などであり得る。組成物(x)に添加しうる、化合物(a)と共重合性の親水性化合物は、分子内に親水基を有し、親水性の重合体を与えるものである。

【0052】このような化合物としては、例えば、ビニルピロリドン；N置換または非置換アクリルアミド；アクリル酸；ポリエチレングリコール基含有（メタ）アクリレート；水酸基含有（メタ）アクリレート；アミノ基含有（メタ）アクリレート；カルボキシル基含有（メタ）アクリレート；燐酸基含有（メタ）アクリレート；スルホン基含有（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

【0053】組成物(x)に添加しうる、化合物(a)と共重合性の疎水性化合物は、分子内に疎水基を有し、疎水性の重合体を与えるものである。このような化合物としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート；フッ素含有（メタ）アクリレート；（アルキル置換）シロキサン基含有（メタ）アクリレート等を例示できる。

【0054】組成物(x)に添加しうる、化合物(a)と共重合性の両親媒性の化合物（以下、このような化合物を「両親媒性化合物(b)」又は、単に「化合物(b)」と称する）は、1分子中に1個以上の重合性炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であることが好ましい。両親媒性の化合物(b)はその単独重合体が架橋重合体となるものである必要はないが、架橋重合体となる化合物であってもよい。

【0055】また、両親媒性の化合物(b)は、疎水性の化合物(a)と均一に相溶するものである。この場合の「相溶する」とは、巨視的に相分離しないことを言い、

ミセルを形成して安定的に分散している状態も含まれる。

【0056】本発明で言う、両親媒性の化合物とは、分子中に親水基と疎水基を有し、水、疎水性溶媒の両者とそれぞれ相溶する化合物を言う。この場合においても、相溶とは巨視的に相分離しないことを言い、ミセルを形成して安定的に分散している状態も含まれる。両親媒性の化合物(b)は、0℃において、水に対する溶解度が0.5質量%以上で、且つ25℃のシクロヘキサン：トルエン=5：1（質量比）混合溶媒に対する溶解度が25質量%以上であることが好ましい。

【0057】ここで言う溶解度、例えば、溶解度が0.5質量%以上であるとは、少なくとも0.5質量%の化合物が溶解可能であることを言うのであって、0.5質量%の化合物は溶媒に溶解しないものの、該化合物中にごくわずかの溶媒が溶解可能であるものは含まない。水に対する溶解度、あるいはシクロヘキサン：トルエン=5：1（質量比）混合溶媒に対する溶解度の少なくとも一方がこれらの値より低い化合物を使用すると、高い表面親水性と耐水性の両者を満足することが困難となる。

【0058】両親媒性の化合物(b)は、特にノニオン性親水基、特にポリエーテル系の親水基を有する場合には、親水性と疎水性のバランスが、グリフィンのHLB（エイチ・エル・ビー）値にして10～16の範囲にあるものが好ましく、11～15の範囲にあるものが更に好ましい。この範囲外では、高い親水性と耐水性に優れた成形物を得ることが困難であるか、それを得るための化合物の組み合わせや混合比が極めて限定されたものとなり、成形物の性能が不安定となりがちである。

【0059】両親媒性の化合物(b)が有する親水基は任意であり、例えば、アミノ基、四級アンモニウム基、フォスフォニウム基の如きカチオン基；スルホン基、燐酸基、カルボニル基の如きアニオン基；水酸基、ポリエチレングリコール基などのポリエーテル基、アミド基の如きノニオン基；アミノ酸基の如き両性イオン基であってよい。親水基として、好ましいのは、ポリエーテル基、特に好ましくは繰り返し数6～20のポリエチレングリコール鎖を有する化合物である。

【0060】両親媒性の化合物(b)の疎水基としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、アルキルフェニル基、長鎖アルコキシ基、フッ素置換アルキル基、シロキサン基などが挙げられる。両親媒性の化合物(b)は、疎水基として、炭素数6～20のアルキル基又はアルキレン基を含むことが好ましい。炭素数6～20のアルキル基又はアルキレン基は、例えば、アルキルフェニル基、アルキルフェノキシ基、アルコキシ基、フェニルアルキル基などの形で含有されていてもよい。

【0061】両親媒性の化合物(b)は、親水基として繰り返し数6～20のポリエチレングリコール鎖を有し、且つ、疎水基として炭素原子数6～20のアルキル基又

はアルキレン基を有する化合物であることが好ましい。更に好ましく使用できる両親媒性の化合物(b)として、一般式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0062】一般式(1)



(式中、 R^1 は水素、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わし、 R^2 は炭素数1~3のアルキレン基を表わし、 n は6~20の整数、 ϕ はフェニレン基、 R^3 は炭素数6~20のアルキル基を表わす)

【0063】ここで、 R^3 はより具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、又はペンタデシル基であり、好ましくはノニル基又はドデシル基である。一般式(1)において、 n の数が大きいほど、 R^3 の炭素原子数も大きいことが好ましい。

【0064】 n 数と R^3 の炭素数の関係はグリフィンのHLB値にして10~16の範囲にあることが好ましく、11~15の範囲にあることが特に好ましい。これらの両親媒性の化合物(b)の中でも、ノニルフェノキシポリエチレングリコール($n=8\sim 17$) (メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール($n=8\sim 17$) (メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0065】組成物(x)に添加することができる活性エネルギー線重合開始剤は、本発明で使用する活性エネルギー線に対して活性であり、化合物(a)を重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって良い。活性エネルギー線重合開始剤は、使用する活性エネルギー線が光線である場合に特に有効である。

【0066】そのような光重合開始剤としては、例えば、*p*-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン類；ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンの如きケトン類；

【0067】ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルの如きベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きベンジルケタール類；N-アジドスルフェニルフェニルマレイミド等のアジドなどが挙げられる。また、マレイミド系化合物などの重合性光重合開始剤を挙げることができる。

【0068】組成物(x)に光重合開始剤を混合使用する

場合の使用量は、非重合性光重合開始剤の場合、0.005~20質量%の範囲が好ましく、0.1~5質量%の範囲が特に好ましい。光重合開始剤は重合性のもの、例えば、エネルギー線重合性化合物(a)として例示した多官能や単官能のマレイミド系モノマーであっても良い。この場合の使用量は、上記に限られない。

【0069】組成物(x)に添加することができる重合遅延剤としては、例えばエネルギー線重合性化合物(a)がアクリロイル基含有化合物の場合には、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -フェニルスチレン、*p*-オクチルスチレン、*p*-(4-ベンチルシクロヘキシル)スチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-(*p*-エトキシフェニル)フェニルスチレン、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、4, 4'-ジビニルビフェニル、2-ビニルナフタレン等の、使用するエネルギー線重合性化合物(a)より重合速度の低いビニル系モノマーを挙げることができる。

【0070】組成物(x)に添加することができる重合禁止剤としては、例えばエネルギー線重合性化合物(a)が重合性の炭素-炭素二重結合含有化合物の場合には、ハイドロキノン、メトキシハイドロキノン等のハイドロキノン誘導体；ブチルヒドロキシトルエン、tert-ブチルフェノール、ジオクチルフェノールなどのヒンダントフェノール類等が挙げられる。

【0071】活性エネルギー線として紫外線などの光線を使用する場合には、パターンニング精度を向上させるために、重合遅延剤及び重合禁止剤の少なくとも1種以上と光重合開始剤を併用することが好ましい。また、組成物(x)に添加することができる増粘剤としては、例えば、ポリスチレンなどの鎖状重合体が挙げられる。

【0072】組成物(x)に添加することができる改質剤としては、例えば、撥水剤や剥離剤として機能するシリコンオイルやフッ素置換炭化水素などの疎水性化合物；親水化剤や吸着抑制剤として機能するポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどの水溶性重合体；濡れ性向上剤、離型剤、吸着抑制剤として機能する、ノニオン系、アニオン系、カチオン系などの界面活性剤が挙げられる。組成物(x)に必要に応じて混合使用することができる着色剤としては、任意の染料や顔料、蛍光色素、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0073】組成物(x)に添加することの出来る溶剤としては、組成物(x)の各成分を溶解して均一な溶液とするものであれば任意であり、揮発性の溶剤であることが好ましい。組成物(x)の粘度が高い場合、特に薄く塗工する場合などには、組成物(x)に溶剤を添加することが好ましい。該溶剤は、塗工後、或いはその後の任意の工程で揮発除去される。

【0074】本発明の製造方法は、一時的な支持体上に第一部材形成材料の固化した塗膜状の第一部材を形成する。この工程を「工程(i)」と称する。第一部材の厚さ

は任意であるが、 $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。これより薄いと製造が困難となる。

【0075】また、第一部材の厚みは $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $400\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。これより厚いとマイクロ流体デバイスとしての効果が減じる。塗膜が注型物である場合には、樹脂ダイヤフラムとなる部分の厚みが上記範囲にあることが好ましい。一時的な支持体上に第一部材が形成される部位は任意であり、一時的な支持体の全面であっても、部分的であってもよい。又逆に、後述の第二部材と積層する部分以外の部分にも形成されていてもよい。

【0076】第一部材の形成方法は任意である。第一部材の形成が、未硬化の第一部材形成材料の塗工と硬化による方法である場合や、溶液状の第一部材形成材料の塗工と乾燥である場合には、一時的な支持体に第一部材形成材料を塗工する方法としては、一時的な支持体の上に塗工できる任意の塗工方法を用いることができ、例えば、スピンコート法、ローラーコート法、流延法、ディッピング法、スプレー法、バーコーター法、X-Yアブリケート法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、グラビア印刷法、ノズルからの押し出しや注型などが挙げられる。また、第一部材形成材料が組成物(x)であり、組成物(x)が高粘度である場合や特に薄く塗工する場合には、組成物(x)に溶剤を含有させて塗工した後、該溶剤を揮発させる方法を採用することもできる。

【0077】第一部材の固化が硬化である場合には、次いで、第一部材形成材料の未硬化の塗工物を硬化させ第一部材と成す。ここで言う硬化とは、第一部材形成材料が非流動性となり、後の工程である接着剤の塗工や一時的な支持体の剥離が可能な程度に固化することを言い、完全硬化に限らず、重合可能な官能基が残存している状態であっても良い。工程(i)における硬化を不完全硬化とすることによって、接着強度の向上や、曲面状のマイクロ流体デバイスの形成が容易となる。本工程における硬化が不完全硬化である場合には、最終的なマイクロ流体デバイスと成す前のいずれかの工程に於いて完全に硬化させることが好ましいが、本発明のポンプ機能に差し障りがなければ必ずしも完全に硬化させる必要はない。活性エネルギー線による硬化や熱硬化であり得る。第一部材の固化が乾燥によるものである場合には、上述の硬化の代わりに乾燥を行うことで固化した第一部材を得ることが出来る。第一部材の形成が、熱可塑性樹脂の溶融成型である場合には、射出成型法、熱プレス法、溶融キャスト法などを採用できる。その他、固化は第一部材形成材料の種類に応じて好適な方法を探ることが出来、例えば、水分による硬化等であり得る。これらの中で活性エネルギー線の照射又は乾燥であることが好ましい。

【0078】第一部材に、樹脂ダイヤフラムとなる部分

以外の部分に欠損部を設ける場合には、活性エネルギー線照射はバターニング照射とする事もできる。バターニング照射におけるバタンの形状、即ち欠損部とする部分の形状は、用途目的に応じて任意に設定できる。例えば、連絡路、流入出口、貯液槽、反応槽、クロマトグラフィーや電気泳動の展開路、検出部、弁の周囲部分、加圧タンク、減圧タンク、圧力検出部等として用いられる空間、センサー埋め込み部として使用する空間などとして使用するものの全部又は一部とすることが出来る。その他の欠損部形成方法としては、刃物による切り込みや切り出し、打ち抜き、レーザー穿孔、サンドブラストなどが利用できる。

【0079】第一部材形成材料がエネルギー線硬化性組成物(x)である場合には、用いることの出来る活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線、レーザー光線、放射光の如き光線；エックス線、ガンマ線、放射光の如き電離放射線；電子線、イオンビーム、ベータ線、重粒子線の如き粒子線が挙げられる。これらの中でも、取り扱い性や硬化速度の面から紫外線及び可視光が好ましく、紫外線が特に好ましい。硬化速度を速め、硬化を完全に行う目的で、活性エネルギー線の照射を低酸素濃度雰囲気で行うことが好ましい。低酸素濃度雰囲気としては、窒素気流中、二酸化炭素気流中、アルゴン気流中、真空又は減圧雰囲気が好ましい。

【0080】第一部材形成材料の塗膜に、欠損部を設けるために活性エネルギー線をバターニング照射する場合には、照射方法は任意であり、例えば、照射不要部分をマスキングして照射する、あるいはレーザーなどの活性エネルギー線のビームを走査する等のフォトリソグラフィの手法が利用できる。

【0081】工程(i)の後に、一時的な支持体上に形成された第一部材を第二部材に前記樹脂ダイヤフラムと前記欠損部とが重なるよう接着剤を介して積層し接着する。この工程を「工程(ii)」と称する。第一部材と第二部材との積層は、用途、目的に応じた形態であってよく、必ずしも全面である必要はない。以下、「積層する」とは、接着剤を介して積層することを含む。また、部材が互いに「隣接する」とは、接着剤を介して隣接することを含む。

【0082】工程(ii)によって、第二部材表面に開口した欠損部と第一部材によって樹脂ダイヤフラムが少なくともその一つの面に形成され、該樹脂ダイヤフラムの変形によってその断面積や容積が変化する流路が形成される。以下、樹脂ダイヤフラムの変形によってその断面積や容積が変化する該流路部分を「ダイヤフラム室」と称する。ダイヤフラム室は本マイクロ流体デバイスが有する流路の一部として形成されたものである。ダイヤフラム室はその前後の流路より、第一部材表面から見た面積が大ききものであっても良いし、小さきものであっても良いし、同じであっても良い、また、第一部材の表面か

ら見た深さも、その前後の流路より深いものであっても、浅いものであっても同じであっても良い。ここで言う「前後」とは、流路の流線方向の前後を意味する。但し、該ダイヤフラム室が流路の端に設けられている場合には、該ダイヤフラム室に接続された流路部分を言う。ダイヤフラム室は、該流路部分がダイヤフラム式バルブとして機能させる場合には、その前後より浅いことが好ましく、ダイヤフラム式ポンプとして機能させる場合には、第一部材表面から見た面積がその前後部分の流路より大きいことが好ましい。第一部材が部材と欠損部以外の全面で接着している場合には、第二部材表面に形成された欠損部に面する部分の第一部材が樹脂ダイヤフラムである。

【0083】ダイヤフラム室には、流路が接続されている。第二部材の欠損部と第一部材によって流路が形成されることも好ましい。流路はマイクロ流体デバイス外に開口していても良いし、開口していなくても良い。流路の形状やダイヤフラム室との接続の状態は、目的とするマイクロ流体デバイスによって異なり、その具体例は、後述の本発明の好ましい形態において述べる。又、後述のように、ダイヤフラム室は、バルブ室やポンプ室として機能しうる。

【0084】接着剤は任意であり、例えばエネルギー線硬化性の接着剤、エポキシ系などの熱硬化性の接着剤、溶融型接着剤、溶剤型接着剤、シアノアクリレートなどの水分硬化型接着剤、等が使用できるが、エネルギー線硬化性の接着剤が生産性が高く好ましい。エネルギー線硬化性の接着剤は、本発明で使用するエネルギー線硬化性組成物(x)として示されたものの中から選択して使用することが出来る。但し、該接着剤は第一部材に使用するエネルギー線硬化性組成物(x)と全く同じ組成である必要はない。接着剤はまた、粘度が1000 mPa/s以上であることが好ましい。このような粘度の高い接着剤を使用することにより、第一部材と第二部材を積層した状態で接着剤を硬化させるに当たり、接着剤層が粘着性を有するため、圧迫状態を保持する必要が無い。接着剤が両部材を接着している部位は、第一部材と第二部材に形成された欠損部を閉塞することが無く、かつ、該欠損部が不必要にデバイス外部や他の欠損部と連絡することがなければ、その位置や形状は任意であるが、欠損部以外の全面であることが好ましい。接着剤は、第二部材の欠損部や第一部材となる塗膜の欠損部を閉塞しなければ、欠損部の内側や、樹脂ダイヤフラムの欠損部に面する部分をコートしていてもよい。第一部材形成材料の硬化塗膜を第二部材と接着剤を介して積層する方法は、欠損部が流路と成された際に該流路が閉塞することがなければ任意であり、第一部材への塗布、第二部材への塗布、その両者への塗布であり得る。塗布方法も第一部材となる塗膜の形成方法と同様であるが、極薄い接着剤層を形成するためbに、スピンコート法、ディッピング

法、塗工後のエアナイフによる過剰な接着剤の除去法が好ましく、また、溶剤で希釈した接着剤を塗布した後、溶剤を揮発させる方法が好ましい。

【0085】接着剤層の厚みは、欠損部が流路と成された際に該流路が閉塞しなければ任意であるが、本発明の構成からして、第一部材に比べて十分に薄いものであることが好ましく、第一部材の厚みの1/5以下であることが好ましく、1/10以下であることがさらに好ましく、1/30以下であることが最も好ましい。接着剤層の厚みの下限は、第一部材が第二部材と接着しておれば任意であり、特に限定することを要しないし、非常に薄い場合には測定困難であるが、例えば0.5 nm程度であり得る。

【0086】第一部材の一部に、第二部材と接触しているが接着していない部分を形成することが出来る。この場合には、例えば、接着剤としてエネルギー線硬化性の接着剤を使用し、工程(ii)に於ける接着剤の塗布と積層との間において、接着剤塗膜の一部に選択的に活性エネルギー線を照射して接着剤を部分的に硬化させておき、その後、他の部材と積層し、未硬化部分の接着剤を硬化させることによって、他の部材と接着する。この時、接着剤の部分硬化の度合いは、他の部材と積層した状態で、他の部分の接着剤を硬化させても、該被照射部分が他の部材と接着しない程度であれば任意である。このような部分硬化法は、接着剤がエネルギー線硬化性以外のものであっても実施でき、例えば、接着剤が熱硬化性である場合には部分加熱によって、また、接着剤が水分硬化性である場合には、硬化すべき部分のみの水分との接触によって実施できる。

【0087】接着剤に部分硬化を施す場合、接着剤が第一部材又は第二部材の一方に塗布されている場合には、該塗布された接着剤層に部分硬化を施す。接着剤が第一部材と第二部材の両方に塗布されている場合には、両部材の非接着とすべき部分に部分硬化を施す。このような、第一部材の一部に、第二部材と接触しているが接着していない部分を形成することによって、該非接着部の第一部材を樹脂ダイヤフラムとすることができる。この場合には、ダイヤフラム室は常態において体積ゼロであり、樹脂ダイヤフラムの変形によって正の体積を持つ。

【0088】樹脂ダイヤフラムの厚みは、1~1000 μmであることが好ましく、3~300 μmがより好ましく、5~100 μmであることが最も好ましい。樹脂ダイヤフラムの硬度は任意であり、ダイヤフラム面積や用途目的にもよるが、好ましくは引張弾性率が10 MPa~10 GPa、さらに好ましくは30 MPa~3 GPa、最も好ましくは50 MPa~2 GPaとすることが出来る。樹脂ダイヤフラムは、第一部材形成材料の選択、例えばエネルギー線重合性化合物(a)の選択や組成物(x)の各成分の配合により、目的の硬度に形成するこ

とが出来る。

【0089】樹脂ダイヤフラムの柔軟性は、引張弾性率と厚みの両者の影響も受ける。本発明における樹脂ダイヤフラムは、好ましくは引張弾性率と厚みの積が $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ MPa・mの範囲にあり、更に好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ MPa・mである。なお、樹脂ダイヤフラムの表面に接着剤が塗布されている場合には、樹脂ダイヤフラムの引張弾性率として樹脂ダイヤフラムと接着剤の積層体の値を使用し、ダイヤフラムの厚みとして接着剤を含む値を使用する。

【0090】樹脂ダイヤフラムを構成する素材は、JIS K-7127により測定された破断伸び率が、好ましくは2%以上、更に好ましくは5%以上のものである。本発明においては、JIS K-7127による引張試験で2~5%という低い破断伸び率を示す素材であっても、本発明の使用方法においては破壊しにくく、上記試験による破断伸び率以上の歪みを与えても破壊することなく使用可能である。破断伸びの上限は、自ずと限界はあるが、高いことそれ自身による不都合は無い為、上限を設けることは要せず、例えば、400%でありうる。しかしながら、耐久性の点や、素材選定の自由度の点から、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。本発明に於いては、従来法では製造が困難であった、上記のような自立不能なほどに薄く柔軟な樹脂ダイヤフラムであっても、容易に製造することが可能である。

【0091】第二部材は、部材表面に達し、かつ、流体の流路を成す欠損部を有する部材である。部材表面に達する欠損部とは、部材表面に開口している欠損部を意味し、部材表面の凹状の欠損部、部材を貫通する欠損部、部材内部の欠損部に連絡した部材表面に開口した欠損部、などであり得る。勿論これらの構造の複合構造であっても良い。

【0092】部材を貫通する欠損部の形状は、例えば丸孔、角孔、スリット状、円錐状、角錐状、棒状、ネジ孔、切れ目（常態では断面積がゼロで、その周辺部分の変形によって、有限の断面積の流路が生じるもの）、断面積や方向が変化する複雑な形状の欠損部であり得る。部材表面の凹状の欠損部は、例えばポンプ室やバルブ室となる、円錐や角錐、台形や逆台形、円錐や角錐などの凹部であって良いし、流路と成る溝であっても良い。表面の凹状の欠損部に連絡して、部材を貫通する欠損部が設けられていても良い。部材内部の欠損部に連絡した部材表面に開口した欠損部は、例えば、両端又は片端が開口した毛細管状の欠損部、表面から見てその面積より小さな面積の開口部を有するダイヤフラム室、等であり得る。第二部材には互いに独立した複数の欠損部が設けられていても良い。これらの欠損部には、例えば弁のような構造が形成されていても良い。勿論、第二部材は、独立した複数の、表面に達する欠損部を有していても良い

し、その他の欠損部も有していても良い。

【0093】第二部材の製造方法は任意であり、例えば、射出成形、溶融レプリカ法、溶液キャスト法、エネルギー線硬化性組成物を用いたフォトリソグラフ法、又はエネルギー線硬化性組成物を用いたキャスト成型法などにより製造できる。また、第二部材は、複数の層状部材が積層され接着された構造物であり得る。

【0094】第二部材の外形は特に限定する必要はなく、用途目的に応じた形状を採りうる。例えば、シート状（フィルム、リボンなどを含む。以下同じ）、板状、塗膜状、棒状、チューブ状、その他複雑な形状の成型物などであり得るが、成形し易く、第一部材形成材料半硬化塗膜を積層し接着し易いといった面から、接着すべき面が平面状又は2次曲面状であることが好ましく、シート状又は板状であることが特に好ましい。

【0095】第二部材の素材は、本発明の製造方法で第一部材と接着可能なものであれば特に制約はない。第二部材の素材として使用可能なものとしては、例えば、重合体；ガラス、石英の如き結晶；セラミック；シリコンの如き半導体；炭素；金属などが挙げられるが、これらの中でも、易成形性、高生産性、低価格などの点から重合体（ポリマー）が特に好ましい。

【0096】第二部材は支持体上に形成されたものであってもよい。この場合の支持体の素材は任意であり、例えば、重合体、ガラス、セラミック、金属、半導体などであって良い。支持体の形状も任意であり、例えば、板状物、シート状物、塗膜、棒状物、紙、布、不織布、多孔質体、射出成型品等であって良い。該支持体は、本マイクロ流体デバイスと一体化されるものであっても、形成後に除去されるものであっても良い。複数のマイクロ流体デバイスを1つの第二部材上に形成することも可能であるし、製造後、これらを切断して複数のマイクロ流体デバイスとすることも可能である。

【0097】第二部材に使用する重合体は、単独重合体であっても、共重合体であっても良く、また、熱可塑性重合体であっても、熱硬化性重合体であっても良い。生産性の面から、第二部材に使用する重合体は、熱可塑性重合体又はエネルギー線硬化性の架橋重合体であることが好ましい。

【0098】第二部材に使用できる重合体としては、第一部材に使用できる重合体として上げた物と同様である。第一部材に添加することの出来る添加物を含有しても良い。

【0099】また、本発明のマイクロ流体デバイスの使用に当たって、接着性を向上させる目的他に、タンパク質などの溶質のデバイス表面への吸着を抑制する目的で、第二部材の表面を親水化することも好ましい。

【0100】工程(ii)の後、第二部材に接着された第一部材から一時的な支持体を除去することにより、第一部材を第二部材に転写する。この工程を「工程(iii)」と

称する。除去方法は任意であり、剥離、分解、溶融、揮発などであり得る。これらの中で、剥離による除去が、生産性が高く好ましい。

【0101】剥離による除去は、引張りによる剥離、刃による剥離、水流などの液体流を用いる剥離、圧空などの気体流を用いる剥離、水などへの浸漬による自然剥離、加熱やエネルギー線照射などによる支持体の変成による剥離、水などによる支持体の膨潤による剥離など任意であり、剥離を容易にするため、温度条件を変えることも好ましい。

【0102】また、一時的な支持体の素材と第一部材形成材料の組み合わせを選択し、第一部材形成材料が未硬化塗膜及び半硬化塗膜の状態では付着性であり、完全硬化後は接着力が低くなる組み合わせを選択することで容易となる。

【0103】本発明の製造方法に於いては、工程(iii)の後に、必要に応じて、アフターキュアを行い、不完全硬化状態の部材や接着剤があれば、それを完全に硬化させることも好ましい。

【0104】第二部材に第一部材を積層した後、第一部材に第三部材を積層することも好ましい。接着方法は任意であるが、第二部材と第一部材の積層及び接着の場合と同様の方法が使用できる。第三部材の形状や寸法は第二部材と同様であり得る。即ち、部材表面に流路となる欠損部を有する部材であり得る。該欠損部の形状や寸法は、第二部材の場合と同様である。

【0105】第三部材が、上記の欠損部を有する部材であり、該欠損部を樹脂ダイヤフラムに相対する位置に合わせて積層し接着して、ダイヤフラム室の裏側に流路やその一部としてもう一つのダイヤフラム室を形成することも好ましい。但し、第三部材中或いは第三部材と第一部材間に形成される流路は、第二部材中或いは第二部材と第一部材間に形成される流路と連絡しても良いし、互いに独立であっても良い。互いに独立した流路を有するこのような構造により、第三部材に設けられたダイヤフラム室を通じた流体の圧力によって駆動されるバルブやポンプを製造することが出来る。

【0106】本発明の製造方法により、ダイヤフラム式のバルブ機構を有するマイクロ流体デバイスを製造することが出来る。ダイヤフラム式バルブ機構の好ましい第1の態様は、第一部材が、表面に溝状の欠損部とその途上に凹状の欠損部が形成された第二部材と積層され接着されており、第二部材が第一部材と積層されることで、凹状の欠損部に相対する部分の第一部材が樹脂ダイヤフラムとなり、凹状の欠損部がバルブ室（その容積や断面積を変化させることで開閉や流量調節を行うダイヤフラム室）となり、溝状の欠損部が毛細管状の流路となるものである。本態様は、樹脂ダイヤフラム部分が圧迫されることで、樹脂ダイヤフラムが変形し、バルブ室の容積が減少して、流路を流れる流体の流量を制御することが

出来る。流量制御は、流量をゼロにする開閉も含む。本発明で製造されるダイヤフラム式バルブ機構の好ましい第2の態様は、第二部材がバルブ室となる凹部を有し、該凹部の底面に、バルブ室への流入口又は流出口、またはその両者となる孔状の欠損部を有し、流入口、流出口の少なくとも一方が、樹脂ダイヤフラムの対向面に形成されていて、その周が樹脂ダイヤフラムに接していないものである。本態様は、樹脂ダイヤフラムを変形させて、該流入口、流出口の少なくとも一方の周に接することによって流路を閉鎖することが出来る。

【0107】本発明で製造されるダイヤフラム式バルブ機構の好ましい第3の態様は、第二部材がバルブ室となる凹部を有せず、流入口又は流出口、またはその両者となる欠損部を有し、樹脂ダイヤフラムが、第一部材の一部に、第二部材と接触していながら接着していない部分として形成され、バルブ室が常態において容量ゼロであり、バルブ室には流入口、流出口の少なくとも一方が、樹脂ダイヤフラムの対向面に形成されていて、その周が常態において樹脂ダイヤフラムに接しているものである。流入口や流出口となる欠損部は第二部材に穿たれた孔であっても良いし、第二部材表面に孔状の開口部を有する欠損部であっても良いし、本第1の態様のような溝状の構造であってもよい。本態様は常時閉のバルブを与え、樹脂ダイヤフラムを引くことによって流体の流通を可とすることが出来る。あるいは、流路中の流体圧力が一定値以上となったときに開となる、いわゆるチェックバルブを与える。本第3の例の構造は、工程(ii)において部分硬化を施す製造方法によって得ることが出来る。

【0108】本発明の製造方法により、ダイヤフラム式のポンプ機構を有するマイクロ流体デバイスを製造することが出来る。この場合、ポンプ室、即ち樹脂ダイヤフラムの変形によってその容量が変化するダイヤフラム室に接続された流路のいずれかの部分に逆止弁（以下、単に「弁」と称する場合がある）を設けることにより、ダイヤフラム式ポンプとすることができる。弁は、ポンプ室に流入する（吸引側）流路とポンプ室から流出する（吐出側）流路のそれぞれに設けることが好ましい。弁の構造は任意であり、例えば、舌状などの、その一部が固定されたシート状（フィルム状、膜状、リボン状、板状などを含む）物；ダイヤフラム室に閉じこめられた球状、円錐状、板状などの独立した塊状物などであり得る。これらの中で、その一部が固定されたシート状であることが、製造が容易であり好ましい。

【0109】ポンプの場合にも、バルブの場合と同様に、ポンプ室の容量が常態においてゼロのポンプを製造することが出来る。このようなポンプは、常時閉のバルブ機能も同時に有しており、ポンプを稼働した時にバルブ開となり、流体が移相される。

【0110】本発明の製造方法においては、本発明の工程(i)において、第一部材となる塗膜に、弁と成る部分

を残してその周囲を欠損部とする形状に露光することにより、第一部材中の樹脂ダイヤフラム部分と異なる部分に弁を形成することが出来る。例えば、舌状の弁となる構造を形成するには、馬蹄形の欠損部を形成すべく露光すればよい。

【0111】そして、弁の形成された第一部材の一方の側には弁より小さな面積の孔状の欠損部を有する部材を、孔状の欠損部を弁に合わせて積層し、第一部材の他方の側には弁が可動出来るように、弁より大きなダイヤフラム室となる欠損部を有する部材を積層することによって逆止弁を形成することが出来る。

【0112】弁が形成された第一部材を、弁より小さな面積の孔状の欠損部を有する部材と接着する際に、弁の部分も隣接する部材と接着されてしまうことを避けるために、工程(ii)において積層する前に、部分硬化法によって該部分が接着する不都合を除去することができる。

【0113】形成したマイクロ流体デバイスは、穿孔、切断などの後加工することも可能である。また、本発明のマイクロ流体デバイスは全体が微小な大きさである為、一枚の樹脂層に多数の部材を同時に作成することが生産効率、並びに各部材の細部の精度の良い位置決めにより有用である。即ち、複数の微小なマイクロ流体デバイスを一枚の露光現像版上に作成することにより、再現性良く、且つ高い精度の寸法安定性を有して多数のマイクロ流体デバイスを一度に生産することができる。

【0114】樹脂ダイヤフラムを変形させる方法は任意であり、例えば機械的な圧迫又は吸引、磁気的な圧迫又は吸引、樹脂ダイヤフラムの反対側に形成したダイヤフラム室への流体の圧入や減圧などの圧力変化、などでありうる。

【0115】

【実施例】以下、実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、各々「質量部」及び「質量%」を表わす。

【0116】[活性エネルギー線照射] 200Wメタルハライドランプを光源とするウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用い、365nmにおける紫外線強度が100mW/cm²の紫外線を、室温、窒素雰囲気中で照射した。

【0117】[組成物(x)の調製]

〔組成物(x-1)の調製〕エネルギー線重合性化合物(a)として、平均分子量約2000の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」）30部、 ω -テトラデカンジオールジアクリレートと ω -ペンタデカンジオールジアクリレートを主成分とするアルキルジアクリレート（ソマル株式会社製の「サートマーC2000」）45部、

【0118】及びノニルフェノキシポリエチレングリコール（ $n=17$ ）アクリレート（第一工業製薬株式会社製の「N-177E」）25部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製の「イルガキュアー184」）5部、及び重合遅延剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（関東化学株式会社製）0.1部を混合して、エネルギー線硬化性組成物(x-1)を調製した。なお、エネルギー線硬化性組成物(x-1)の紫外線硬化物は、引張弾性率が160MPa、水との接触角が14度であった。

【0119】〔エネルギー線硬化性組成物(x-2)の調製〕「ユニディックV4263」（大日本インキ化学工業株式会社製の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー）10部、「R-684」（日本化薬株式会社製のジシクロペンタニルジアクリレート）を70部、N-177E（第一工業製薬株式会社製のノニルフェノキシポリエチレングリコール（ $n=17$ ）アクリレート）を20部、紫外線重合開始剤として「イルガキュアー184」（チバガイギー社製の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）5部、及び重合遅延剤として2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（関東化学株式会社製）を0.1部を混合して、エネルギー線硬化性組成物(x-2)を調製した。なお、エネルギー線硬化性組成物(x-2)の紫外線硬化物は、引張弾性率が1160MPa、破断伸び度が7.6%、水との接触角が16度であった。

【0120】〔実施例1〕本実施例では、隣接する部材と常態において接触している樹脂ダイヤフラムを有し、該ダイヤフラムが常時閉のバルブを構成しているマイクロ流体デバイスの製造方法について述べる。

【0121】〔第二部材(J-1)の作製〕76mm×26mm×厚さ3mmのポリスチレン（大日本インキ化学工業株式会社製の「ディックスチレンxC-520」）製の板と表面に幅150 μ m、高さ25 μ m、長さ20mmの2本の凸状突起を有するシリコンウェハー製の鋳型（図示せず）をガラス板に挟み、パネ式のクランプで止めて120℃の熱風炉中で約2時間加熱し、室温で冷却後、剥離することにより、ポリスチレン板(1)の表面に、流体の流路となる幅150 μ m、高さ25 μ m、長さ20mmの2本の溝状の欠損部(2)、欠損部(3)を間隔0.5mmを開けて形成し、第二部材(J-1)とした。

【0122】〔第一部材の作製〕一時的な支持体（図示せず）として片面がコロナ放電処理された厚さ30 μ mの2軸延伸ポリプロピレンフィルム（二村化学株式会社製、OPPフィルム）を用いこの上に、50 μ mのパーコーターを用いて組成物(x-1)を塗布し、フォトマスクを使用せずに10秒間紫外線を照射して、一時的な支持体上に厚み約35 μ mの硬化塗膜(4)を形成した。

〔第二部材(J-1)と第一部材の接着〕一時的な支持体上

の硬化塗膜(4)の上に、エネルギー線硬化性組成物(x-1)の5%アセトン溶液をスピンコーターで塗布し、樹脂ダイヤフラムとなる中央部の直径1mmの円形の部分のみに紫外線を10秒間照射して、照射部分のエネルギー線硬化性組成物(x-1)を硬化させて非接着性とし、第二部材の欠損部(2)、(3)の端が該非接着性部分内に入るように位置を合わせて第二部材に積層し、紫外線を30秒間照射して接着し、硬化塗膜(4)を第一部材(4)とした。その後、一時的な支持体(図示せず)を第一部材(4)から剥離して、第二部材(J-1)と第一部材の積層体を得た。即ち、非接着部分の第一部材(4)が樹脂ダイヤフラム(5)を構成している。また、接着剤層の厚みは約1.5μmであった。

【0123】〔その他の構造の形成〕その後、欠損部(2)、欠損部(3)の両端部において、第一部材(4)に、ドリルにより直径0.5mmの孔を穿ち、流入部(6)および流出部(7)を形成し、その上に、ルーアーフィッティング(8)、ルーアーフィッティング(9)を接着して、マイクロ流体デバイス(D-1)を作製した。

【0124】〔試験〕マイクロ流体デバイス(D-1)の流入部(6)のルーアーフィッティング(8)に接続したマイクロシリンジから水を注入したところ、圧力が約7kPa未満では水は流通せず、それ以上の圧力を掛けると水は流通した。即ちチェックバルブとして機能することが確認された。

【0125】〔実施例2〕本実施例では、隣接する部材と常態において接触している樹脂ダイヤフラムを有し、該樹脂ダイヤフラムがポンプのダイヤフラムを構成しているマイクロ流体デバイスの製造方法について述べる。

〔第二部材(J-2)の作製〕実施例1と全く同様にして、第二部材(J-1)と同じ部材を作製し、第二部材(J-2)とした。

〔第一部材の作製〕露光が、図5に示された形状の馬蹄形の非照射部分を有するフォトマスクを使用したこと、非照射部分の未硬化のエネルギー線硬化性組成物(x-1)を50%エタノール水溶液で洗浄除去したこと、以外は実施例1と同様にして、図5に示された形状の馬蹄形の欠損部(11)と該欠損部で囲まれた弁(12)が形成されていること以外は実施例1と同様にして、硬化塗膜(4)の代わりに硬化塗膜(10)を形成した。

〔部材(J-2)と第一部材の接着〕紫外線を部分照射して非接着性とする部分が、樹脂ダイヤフラム(5)と成す部分と弁(12)と成す部分であること、及び、弁(12)の中心に欠損部(3)の端部を合わせて積層したこと以外は、実施例1と同様にして、硬化塗膜(10)を第一部材(10)と成し、第二部材(J-2)と第一部材(10)との積層体を形成した。

【0126】〔その他の構造の形成〕欠損部(3)の端部においては、第一部材(10)に孔を穿たなかったこ

と、及び、第一部材(10)、樹脂ダイヤフラム(5)部分の上に、直径1mmの鋼球(図示せず)をエネルギー線硬化性組成物(x-1)と紫外線で接着したこと、以外は実施例1と同様にしてマイクロ流体デバイス(D-2)を作製した。

〔試験〕マイクロデバイス(D-2)を樹脂ダイヤフラム側を上にして置き、流入部(6)のルーアーフィッティング(8)に接続したマイクロシリンジから水を注入して欠損部(11)及び弁(12)までの空間に水を充填した。次いでマイクロシリンジを取り外し、マイクロ流体デバイスの上からアルニコ磁石を鋼球に近づけて上下に運動させたところ、水は流入部(6)から欠損部(11)及び弁(12)へと移送され、磁石の運動を止めると水の移送は停止した。即ちポンプとして機能すること、及び、常態において流路が閉の状態となるバルブ機能を兼ねることが確認された。

【0127】〔実施例3〕本実施例では、常時開のダイヤフラム式バルブを構成している樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法について述べる。

〔第二部材(J-3)の形成〕ポリスチレン(大日本インキ化学工業株式会社製の「ディックスチレンXC-520」)からなる5cm×5cm×厚さ3mmの板状の基材(21)に、127μmのバーコーターを用いてエネルギー線硬化性組成物(x-2)を塗工し、塗膜(22)を形成した。次いで、フォトマスクなしに紫外線を10秒間照射して硬化させ、基材(21)の表面に樹脂層(22)を形成した。次いで、樹脂層(22)の上に、127μmのバーコーターを用いてエネルギー線硬化性組成物(x-2)を塗工して塗膜(22)を形成し、フォトマスクを通して、幅100μm、長さ30mmの図6に示した非露光部(24)以外の部分に紫外線を10秒間照射する露光を行って硬化させ、非露光部を除去し、欠損部(24)を有する樹脂層(23)を形成し、第二部材(J-3)とした。

【0128】〔第一部材の形成〕一時的な支持体(図示せず)として片面がコロナ放電処理された厚さ30μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルム(二村化学株式会社製、OPPフィルム)を用いての上に、50μmのバーコーターを用いて組成物(x-1)を塗布し、フォトマスクを使用せずに10秒間紫外線を照射して、一時的な支持体上に厚み約35μmの硬化塗膜(56)を形成した〔工程(i)〕。

【0129】〔部材(J-1)と第一部材の接着〕一時的な支持体上の硬化塗膜(25)の上に、エネルギー線硬化性組成物(x-1)の5%アセトン溶液をスピンコーターで塗布して第二部材(J-3)に積層し、紫外線を10秒間照射して接着し、硬化塗膜(25)を第一部材(25)とした〔工程(ii)〕。その後、一時的な支持体(図示せず)を第一部材(25)から剥離して、部材(J-3)と第一部材(25)の積層体を得た〔工程(iii)〕。即ち、

10

20

30

40

50

第二部材(J-3)の欠損部に面した第一部材(25)の一部が樹脂ダイヤフラム(5)を構成している。また、接着剤層の厚みは約1.5 μ mであった。

【0130】〔第三部材(K-3)の作製と接着〕欠損部(24)の代わりに、中央部の直径600 μ mの円と、それに接続された幅200 μ m、長さ20mmの直線上の欠損部(26)を設けたこと以外は第二部材(J-3)と同様にして、ポリスチレン製の基材(27)、欠損部を有しない樹脂層(28)、欠損部を有する樹脂層(29)、第三部材(K-3)を作製した。次いで、第二部材(J-3)と第一部材(25)の積層体の第二部材とは反対の第一部材表面に工程(ii)と同様にして接着剤を塗布し、第三部材(K-3)を図6に示された位置に合わせて積層し、紫外線を30秒間照射して第三部材(K-3)を接着した。

【0131】〔その他の構造の形成〕樹脂層(23)の欠損部(24)の両端部において、第二部材(J-3)の基材(21)及び樹脂層(22)に、ドリルにて直径5.1mmの孔を穿ち、外径5mmの塩化ビニル管をエポキシ系接着剤にて接着して、欠損部(24)に連絡する液体流入部(30)及び液体流出部(31)を形成した。

【0132】また、樹脂層(29)の欠損部(26)の外側端部において、第三部材(K-3)の基材(27)及び樹脂層(28)に、ドリルにて直径1.6mmの孔を穿ち、外径1.6mmのステンレス管をエポキシ系接着剤にて接着して、欠損部(26)に連絡する気体導入部(32)を形成して、マイクロ流体デバイス(D-3)を作製した。作製されたマイクロ流体デバイスの平面図の模式図を図6に、図6中のA部における断面図の模式図を図7に示す。

【0133】〔流量調節試験〕液体流入部(30)から圧力約10kPaで水を導入し、大気に解放した液体流出部(31)から流出させた状態で、気体導入部(32)から0.5MPaの圧力の窒素を導入したところ、水の流量は殆どゼロになった。また、窒素圧を変化させることによって水の流量を調節することができた。即ち、開閉バルブ及び流量調節バルブとして作動することを確認した。

【0134】〔実施例4〕本実施例では、弁を有し、ポンプのダイヤフラムとして機能する樹脂ダイヤフラムを有するマイクロ流体デバイスの製造方法について述べる。

【0135】〔第二部材(J-4)の作製〕ポリスチレン(大日本インキ化学工業株式会社製の「ディックスチレンXC-520」)からなる5cm \times 5cm \times 厚さ3mmの板を基材(41)としてこれに組成物(x-2)をバーコーターを用いて塗布し、フォトマスク無しで紫外線を10秒間照射して欠損部の無い厚さやく100 μ mの樹脂層(X-4-1)(42)を形成した。

【0136】〔樹脂層(X-4-2)の作製と接着〕更にその上に組成物(x-2)を塗布し、フォトマスクを用いて図8

に示された、欠損部(44)、欠損部(44')と成す部分以外の部分に紫外線を10秒間照射し、未照射部分の未硬化の組成物(x-2)を50%エタノール水溶液にて除去して該層の欠損部として表面に幅100 μ m、間隔0.6mmを置いて直列に並んだ長さ10mmの2本の凹状の欠損部(44)、欠損部(44')を有する厚さ約100 μ mの樹脂層(X-4-2)(43)を形成した。この積層体の凹状の欠損部(44)、欠損部(44')の両端部において直径3mmの貫通孔(45)、貫通孔(45')を穿ち部材(J-4-1)とした。

【0137】〔樹脂層(X-4-3)の作製と接着〕一時的な支持体(図示せず)として片面がコロナ放電処理された厚さ30 μ mの2軸延伸ポリプロピレンフィルム(二村化学株式会社製、OPPフィルム)を用いこの上に、127 μ mのバーコーターを用いて組成物(x-2)を塗布し、フォトマスクを使用して、図9に示されたような、欠損部と成す部分以外の部分に紫外線を10秒間照射して、照射部分の組成物(x-2)塗膜を硬化させ、非照射部分の未硬化の塗膜をエタノールにて洗浄除去し、中心間距離が1mmで設けられた直径100 μ mと600 μ mの2つの孔状の欠損部(47)、欠損部(47')を有する硬化塗膜(X-4-3)(46)を形成した。

【0138】一時的な支持体上の硬化塗膜(X-4-3)(46)の上に、エネルギー線硬化性組成物(x-2)の5%アセトン溶液をスピンコーターで塗布し、欠損部(47)、欠損部(47')がそれぞれ樹脂層(X-4-2)(43)の欠損部(44)、欠損部(44')に連絡するように位置を合わせて積層し、紫外線を10秒間照射して接着し、硬化塗膜(X-4-3)(46)を樹脂層(X-4-3)(46)とした。その後、一時的な支持体(図示せず)を樹脂層(X-4-3)(46)から剥離して、第二部材(J-4-1)の上に上記形状の欠損部を有する樹脂層(X-4-3)(46)を積層し接着し、これを第二部材(J-4-2)とした。樹脂層(X-4-3)(46)の厚みは約100 μ m、接着剤層の厚みは約1.5 μ mであった。

【0139】〔弁を有する樹脂層(X-4-4)の作製〕又別途、一時的な支持体として、ポリビニルアルコール(和光純薬部会社製、重合度2000)製の厚さ約60 μ mのシート(溶液キャスト法で作製)を使用し、組成物(x)として組成物(x-1)を使用したこと、50 μ mのバーコーターを使用したこと、欠損部と成す形状が、図10に示されたように、芯間距離1mmで設けられた、長さ、幅共に400 μ mの舌状の弁(50)、舌状の弁(50')と成す部分の周囲の幅100 μ mの馬蹄形(49)、馬蹄形(49')であること、接着剤がエネルギー線硬化性組成物(x-1)の5%アセトン溶液であること、接着剤の塗布後、フォトマスクを用いて、馬蹄形の欠損部(49)、欠損部(49')で囲まれた舌状の弁(50)、舌状の弁(50')と成す部分のみにさらに紫外線を20秒間照射し、照射部分の接着剤を硬化さ

せて非接着性とした後に積層し接着したこと、および、一時的な支持体の除去が水による溶解であること以外は、樹脂層(X-4-3)(46)の形成と同様にして、樹脂層(X-4-4)(48)を第二部材(J-4-2)の上に積層し接着して、第二部材(J-4-3)とした。樹脂層(X-4-4)(48)の厚みは約37 μ m、接着剤層の厚みは約1.5 μ mであった。

【0140】〔樹脂層(X-4-5)の形成と接着〕大小の2つの孔状の欠損部(52)、欠損部(52')の位置を樹脂層(X-4-3)(46)の孔状の欠損部(47)、欠損部(47')とは逆向きにして積層したこと以外は樹脂層(X-4-3)(46)と同様の方法で、図9に示された樹脂層(X-4-5)(51)を作製して積層し接着して、これを第二部材(J-4-4)とした。

【0141】〔樹脂層(X-4-6)の形成と接着〕欠損部(54)の形状が、図11に示された様な、長さ1.5mm、幅700 μ mの直線状であること以外は、樹脂層(X-4-3)(46)と同様にして、樹脂層(X-4-6)(53)を形成し、部材(J-4-4)の樹脂層(X-4-5)(51)の上に積層し接着して、これを第二部材(J-4)とした。樹脂層(X-4-6)(53)の厚みは約100 μ m、接着剤層の厚みは約1.5 μ mであった。

【0142】〔第一部材の形成〕紫外線照射に当たりフォトマスクを使用せず、塗膜全面に照射して、欠損部を設けなかったこと以外は弁を有する樹脂層(X-4-4)(48)の場合と同様にして、第二部材(J-4)の上に、柔軟な素材で形成された欠損部を有しない第一部材(55)を積層し接着した。第一部材(55)の厚みは約37 μ m、接着剤層の厚みは約1.5 μ mであった。

【0143】〔第三部材(K-8)の作製と接着〕凹状の欠損部(58)の形状が図13に示したように、長さ1.5mm、幅700 μ mの直線と、長さ10mm、幅300 μ mの直線から成るT字型であること、及び部材を貫通する孔状の欠損部(59)が、幅300 μ mの凹状の欠損部の端に1カ所設けられていること以外は第二部材(J-4-1)と同様の第三部材(K-8)を第二部材(J-4-1)と同様の方法で作製した。即ち、第三部材(K-8)は、ポリスチレン製の基材(56)と欠損部(58)を有する樹脂層(57)の積層体として形成され、部材を貫通する孔状の欠損部(59)が設けられている。

【0144】次いで、第二部材(J-4-5)と第一部材の積層体の第一部材面に、接着剤として組成物(x-1)の5%アセトン溶液をスピコーターで塗布し、その上に第三部材(K-8)を、該部材の欠損部(58)を第一部材(55)を隔てて樹脂層(X-4-4)の欠損部(54)に相対する位置に合わせて積層し、紫外線を30秒間照射することによって第一部材(55)に接着した。また、この紫外線照射によって、その他の樹脂層も十分に硬化させた。

【0145】〔流入出部の形成〕第二部材(J-4)及び第

三部材(K-8)に設けられた欠損部(45)、欠損部(45')、(59)からなる孔に、外径3mmの塩化ビニル管をエポキシ系接着剤にて接着して、液体流入部(60)、液体流出部(61)、及び気体導入部(62)を形成して、マイクロ流体デバイス(D-4)を作製した。作製されたマイクロ流体デバイスの平面図の模式図を図14に、図14注のA部に於ける断面図の模式図を図15に示す。

【0146】〔送液試験〕液体流入部(60)から水を導入したところ、水は大気へ解放した液体流出部(61)から流出した。逆に、液体流出部(61)に水を導入しても液体流入部(60)からは流出しなかった。次いで、気体導入部(62)に0.5MPaの圧力の窒素を間欠的に導入したところ、水は液体流入部(60)から吸い込まれ、液体流出部(61)から流出した。即ち、本マイクロ流体デバイスはポンプとして作動した。

【0147】

【発明の効果】本発明は、非常に薄く破損しやすい、微小な樹脂ダイヤフラムが形成されたマイクロ流体デバイスの製造方法、さらに、該デバイスの生産性の高い製造方法を提供する。本発明の製造方法により、ダイヤフラム式微小バルブ、ダイヤフラム式微小ポンプを有する多機能なマイクロ流体デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び2で使用した第二部材を、表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図2】実施例1で使用した第一部材を、表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図3】実施例1で作製したマイクロ流体デバイスの平面図の模式図である。

【図4】実施例1で作製したマイクロ流体デバイスの α 部における立面断面図の模式図である。但し、接着剤層は省略してある。

【図5】実施例2で使用した第一部材を、表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図6】実施例3で作製したマイクロ流体デバイスの平面図の模式図である。

【図7】実施例3で作製したマイクロ流体デバイスの、図6のA部での断面図の模式図である。但し、接着剤層は省略してある。

【図8】実施例4で作製した第二部材(J-4-1)を、欠損部が形成された表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図9】実施例4で作製した樹脂層(X-4-1)及び樹脂層(X-4-3)の平面図の模式図である。

【図10】実施例4で作製した樹脂層(X-4-2)の平面図の模式図である。

【図11】実施例4で作製した樹脂層(X-4-4)の平面図の模式図である。

【図12】実施例4で作製した第一部材の平面図であ

る。

【図13】実施例4で作製した第三部材(K-4)を、欠損部が形成された表面に垂直な方向から見た平面図の模式図である。

【図14】実施例4で作製したマイクロ流体デバイスの部分拡大図を含む平面図の模式図である。

【図15】実施例4で作製したマイクロ流体デバイスの、図14のA部での断面図の模式図である。但し、接着剤層は省略してある。

【符号の説明】

1 ポリスチレン板

2、3、11、24、26、44、44'、45、4

*5'、47、47'、49、49'、52、52'、5

4、58、59 欠損部

4、10、25、55 硬化塗膜：第一部材

5 樹脂ダイヤフラム

6、30、60 流体流入部

7、31、61 流体流出部

8、9 ルアーフィッティング

12、50、50' 弁

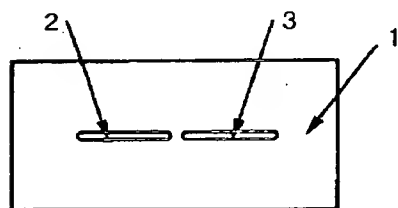
21、27、41、56 基材

10 22、23、28、29、42、43、46、48、5

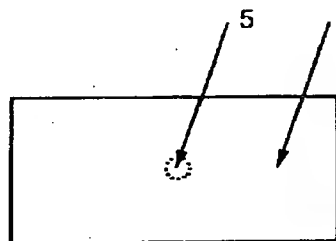
1、53、57 樹脂層

32、62 気体導入部

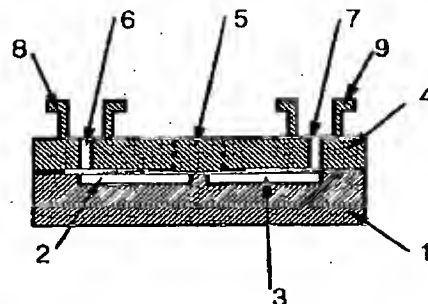
【図1】



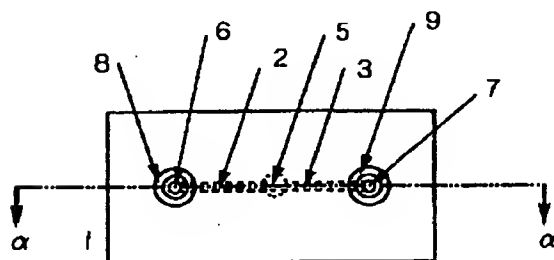
【図2】



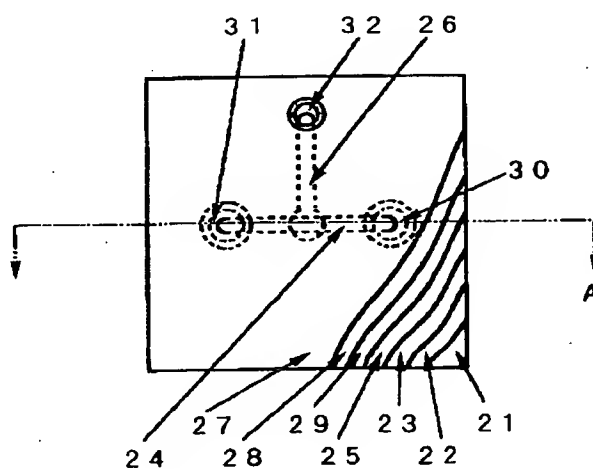
【図4】



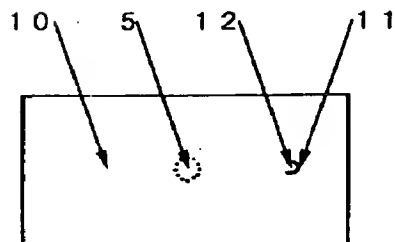
【図3】



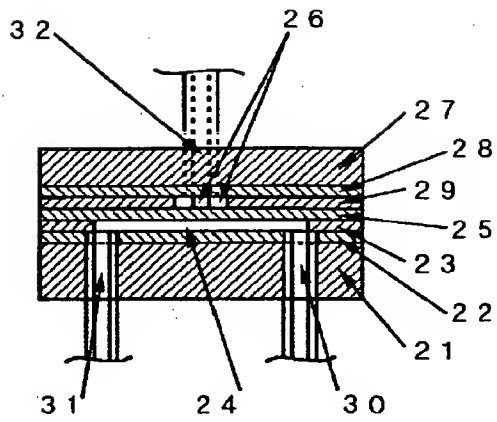
【図6】



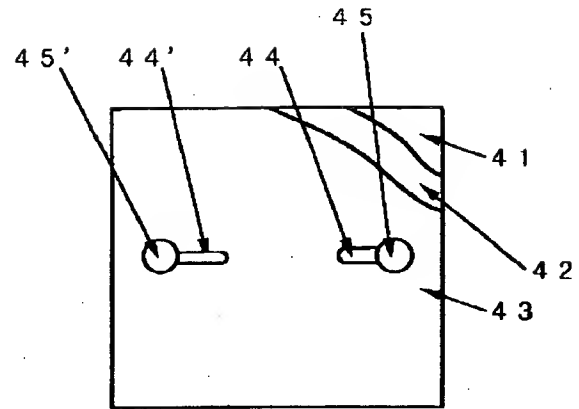
【図5】



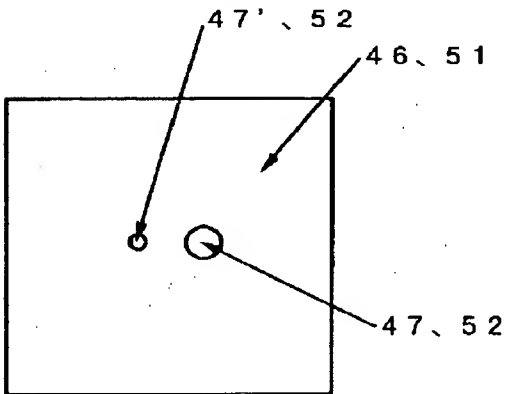
【図7】



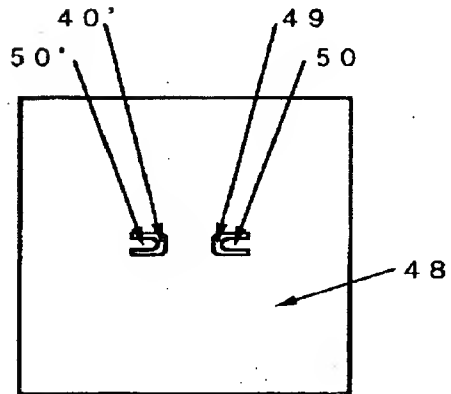
【図8】



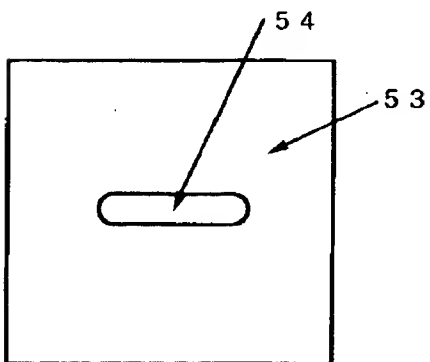
【図9】



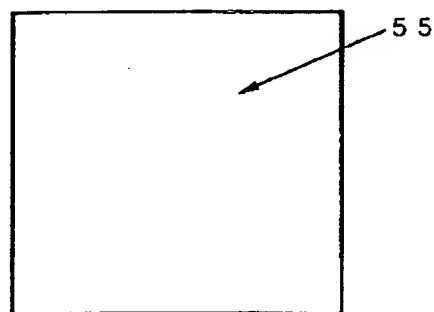
【図10】



【図11】



【図12】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

*English abstract
of Document 3)*

(11)Publication number : 2003-136500

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

B81C 3/00

B81B 1/00

F04B 43/02

(21)Application number : 2001-337789

(71)Applicant : KAWAMURA INST OF CHEM RES

(22)Date of filing : 02.11.2001

(72)Inventor : ANAZAWA TAKANORI
TERAMAE ATSUSHI

(54) METHOD OF MANUFACTURING MICRO FLUID DEVICE HAVING RESIN DIAPHRAGM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a micro device with a soft, fragile and extremely fine resin diaphragm, especially a method of manufacturing the device with a diaphragm type valve, or a diaphragm pump.

SOLUTION: This method of manufacturing the micro fluid device having the resin diaphragm comprises (i) a step of forming a film like first member by solidifying a first member forming material on a support body; (ii) a step of laminating and adhering the first member on the support body and a second member through an adhesive; and (iii) a step of removing the support body from the first member and transferring the first member to the second member. The first member having the resin diaphragm and the second member reaching a member surface and having a deficit portion forming a fluid flow passage are laminated and adhered with the adhesive, so that the deficit portion and the resin diaphragm are piled with the deficit portion forming surface serving as an adhesive surface, and the deficit portion forms the flow in an interval with the first member.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision
of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.